



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 34 198 A 1**

⑮ Int. Cl.⁸:
C01 B 33/155
B 01 J 21/08
F 16 L 59/00
// C09K 11/59,5/00

⑳ Aktenzeichen: 195 34 198.8
㉑ Anmeldetag: 15. 9. 95
㉒ Offenlegungstag: 20. 3. 97

DE 195 34 198 A 1

㉓ Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉔ Erfinder:
Schwertfeger, Fritz, Dr., 60529 Frankfurt, DE;
Zimmermann, Andreas, Dr., 64347 Griesheim, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung organofunktionalisierter Aerogele

⑤⑤ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organofunktionell modifizierten Aerogelen, wobei man ein Wasserglas durch Polykondensation vergelt und anschließend durch Trocknen unter Erhalt der Gelstruktur zu einem Aerogel umsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gel vor dem Trocknen mit einer mindestens bifunktionellen organischen Verbindung zur Reaktion bringt, wobei mindestens eine funktionelle Gruppe zur Anknüpfung an das Aerogel dient, während die übrigen erhalten bleiben, Aerogele, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, sowie deren Verwendung.

DE 195 34 198 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung organofunktionalisierter Aerogele, organofunktionalisierte Aerogele und ihre Verwendung.

5 Aerogele sind hochporöse Materialien mit niedriger Dichte, die durch Bildung eines Gels mit anschließender Entfernung der Flüssigkeit unter Erhaltung der Gelstruktur hergestellt werden.

Nach einer enger gefaßten Definition (siehe z. B. Gesser und Goswami, Chem. Rev. 1989, 89, 767) versteht man unter Aerogelen Materialien, bei denen die Flüssigkeit aus dem Gel unter überkritischen Bedingungen entfernt wurde, während man bei Geltrocknung unter unterkritischen Bedingungen von Xerogelen und im Falle der

10 Entfernung der Flüssigkeit aus dem gefrorenen Zustand durch Sublimation von Kryogelen spricht. Aerogele im Sinne der Erfindung umfassen all diese Materialien und können außer Luft auch beliebige andere Gase enthalten.

Aufgrund ihrer hohen Porositäten haben Aerogele interessante physikalische Eigenschaften, aufgrund deren sie sich unter anderem als Wärmeisulationsmaterialien, akustische Materialien, lumineszierende Sonnenkollektoren, Gasfilter, Katalysatoren oder Trägermaterialien eignen.

15 Für viele dieser Anwendungen ist es wünschenswert, die chemischen Eigenschaften von Aerogelen modifizieren zu können, beispielsweise durch den Einbau funktioneller Gruppen.

In der DE-A-40 02 287 sind funktionalisierte anorganische Xerogele beschrieben; unter den dort angegebenen Herstellungsbedingungen werden jedoch keine Produkte mit Gelstrukturen erhalten, es handelt sich also nicht

20 um Aerogele im Sinne der Erfindung. Aerogele, die mit Aminoalkoholen verethert wurden, sind in US-A 5,270,027 beschrieben. Solche Etherbrücken sind jedoch nicht besonders langzeitstabil, so daß eine allmähliche Abspaltung der organischen Gruppen stattfindet.

In der EP-A 0 629 442 sind chelatisierte Übergangsmetalle enthaltende Aerogele als Katalysatoren offenbart und Cao und Hunt (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1994, Vol. 346, 631) beschreiben aminofunktionalisierte Aerogele.

25 Schubert et al. (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1994, Vol. 346, 151, deutsche Patentanmeldung P 1 95 33 851.0) haben Aerogele mit verschiedenen funktionalisierten Resten synthetisiert.

Allen diesen Materialien ist gemein, daß das zugrundeliegende Aerogel aus Tetraalkoxysilanen hergestellt wird. Diese Ausgangsverbindungen stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar, der einer

30 großtechnischen Herstellung der Aerogele im Wege steht. Wünschenswert war es daher, ein kostengünstiges Verfahren zu finden, das zur Herstellung organofunktionaler Aerogele im technischen Maßstab geeignet ist.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich organofunktionell modifizierte Aerogele unter Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial herstellen lassen.

35 Es ist bekannt (siehe z. B. EP-A 0 396 076) Aerogele auf Basis von Wasserglas herzustellen und gegebenenfalls (siehe z. B. EP-A 0 658 513) mit unreaktiven organischen Resten zu modifizieren.

Eine mögliche Modifizierung mit funktionellen organischen Resten läßt sich diesen Schriften jedoch nicht entnehmen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von organofunktionell modifizierten Aerogelen, wobei man ein Wasserglas durch Polykondensation vergelt und anschließend durch Trocknen unter Erhalt der Gelstruktur zu einem Aerogel umsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man vor dem Trocknen mit einer mindestens bifunktionellen organischen Verbindung zur Reaktion bringt, wobei mindestens eine funktionelle Gruppe zur Anknüpfung an das Aerogel dient, während die übrigen erhalten bleiben.

Organofunktionell modifiziert bedeutet im Sinne der Erfindung, daß das Aerogel, vorzugsweise auf der inneren Oberfläche, gleiche oder verschiedene organische Reste enthält, die mindestens eine, vorzugsweise eine, 45 zwei oder drei, funktionelle Gruppen aufweisen. Als funktionelle Gruppen bezeichnet man dabei Strukturen in den organischen Resten, die polare Atombindungen aufweisen, vorzugsweise bedingt durch die Anwesenheit von Heteroatomen.

Beispiele für funktionelle Gruppen sind Halogene, Pseudohalogene, Hydroxy-, Thio-, Amino-, Amido-, Ether-, 50 Ester-, Säure-, Formyl- oder Ketogruppen.

Erfindungsgemäß werden die Aerogele aus Wasserglas hergestellt. Als Wasserglas bezeichnet man wasserlösliche Alkalisilikate, vorzugsweise Natrium- und Kaliumsilikate. Im Sinne der Erfindung beinhaltet der Begriff auch wasserlösliche komplexe Alkalimetallate anderer Metalle, wie Al, Ti, Zr oder Sn, bevorzugt ist jedoch Si-Wasserglas. Handelsübliche Wassergläser enthalten 2 bis 4 Mol SiO₂ auf 1 Mol Alkalioxid.

55 Die funktionelle organische Verbindung enthält mindestens eine Gruppe, die sie zur Reaktion mit den ursprünglichen Hydroxyl- oder Ethergruppen der Aerogeloberfläche befähigt, beispielsweise eine Halogen-, vorzugsweise Chlor-, Alkohol-, Ether-, Säure-, vorzugsweise Carbonsäure-, oder Esterfunktion. Beispielsweise kann es sich um Aminoalkohole der allgemeinen Formel R¹-NH-R²-OH, mit R¹ = H, C₁-C₄-Alkyl, -(CH₂)₂₋₃-OH und R² = C₁-C₄-Alkylen handeln.

60 Bevorzugt sind jedoch funktionelle organische Verbindungen der allgemeinen Formel



65 Dabei ist M Si, Al, Zr, Ti, Sn, vorzugsweise Si, und n und m sind ganze Zahlen größer als Null, deren Summe der Wertigkeit von M entspricht. R ist ein C₁-C₂₂-Kohlenwasserstoffrest, der mindestens eine funktionelle Gruppe enthält, vorzugsweise aus der Gruppe OH, OR³, COOR³, OCOR³, SO₃R³, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂, CN, SCN, -NCO, -OCN, NR³₂, -CONR₂, -O-CO-O-, Oxiran-2,3-diyl, SR³, wobei R³ gleich oder verschieden H, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₄-C₁₀-Aryl ist; die Reste R³ sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden oder

können verbrückt sein. X ist ein Halogen, vorzugsweise Cl, oder ein Rest $-\text{OR}^4$, $-\text{SR}^4$ oder $-\text{NR}^4_2$, wobei R^4 H, einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest C_1-C_{18} , Benzyl oder C_4-C_{10} -Aryl bedeutet.

Ist m mindestens zwei, so können die Reste X unabhängig voneinander gleich oder verschieden oder verbrückt sein. Der Index n ist vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1.

Es können auch Mischungen von zwei oder mehr funktionellen organischen Verbindungen eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt sind funktionelle organische Verbindungen, bei denen R die Bedeutung $-\text{Y}-\text{Z}$ hat, wobei

Y C_1-C_8 -Alkylen, vorzugsweise geradkettig, C_1-C_8 -Alkenylen oder $-(\text{CH}_2)_n\text{O}-\text{CH}_2$, mit $n = 1, 2, 3$;

Z F, Cl, Br, I, CN, SCN, $-\text{NCO}$, $-\text{OCN}$, $\text{NR}'\text{R}''$, OR' , SR' , $\text{PR}'\text{R}''$, Oxiran-2-yl;

R', R'' gleich oder verschieden H, C_1-C_{12} -Alkyl, C_4-C_{10} -Aryl oder Benzyl bedeuten.

Weiterhin bevorzugt als funktionelle organische Verbindung sind Verbindungen des Typs $\text{R}_n\text{R}^5\text{MX}_m$, wobei n, s, m natürliche Zahlen sind und zusammen der Wertigkeit von M entsprechen und wobei R, M, X die obigen Bedeutungen haben. R^5 ist Wasserstoff oder ein nicht reaktiver organischer linearer, verzweigter, zyklischer, aromatischer oder heteroaromatischer Rest, wie C_1-C_{18} -Alkyl, bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, Cyclohexyl oder Phenyl; die Reste R^5 sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden oder können verbrückt sein.

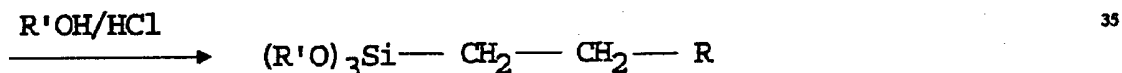
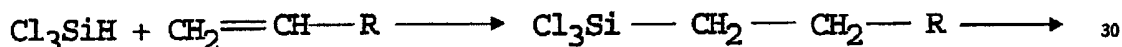
Die funktionelle organische Verbindung wird im allgemeinen in einem Anteil von bis zu 30, vorzugsweise 20, besonders bevorzugt 10 Gew.-%, bezogen auf das nicht getrocknete Aerogel, eingesetzt.

Durch Umsetzung mit funktionellen organischen Verbindungen werden die ursprünglichen Oberflächengruppen durch Gruppen des Typs MR_n bzw. Mr_nR^5 ersetzt.

Die Verbindungen der Formel R_nMX_m sind kommerziell erhältlich oder lassen sich nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden herstellen.

Solche Methoden sind beispielsweise in dem Artikel "Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides" (U. Schubert et al, Chem. Mat., im Druck) beschrieben.

Herstellungsmethoden für die bevorzugten Organoalkoxysilane, wie beispielsweise die Hydrosilylierung ungesättigter Verbindungen mit anschließender Alkoholyse:



sind u. a. beschrieben in W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim, 1968 und U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, Angew. Chem. 1986, 98, 237 (Int. Ed. Engl. 1986, 25, 236).

Zahlreiche Einzelbeispiele enthält E.P. Plueddermann, Silane Couling Agents, 2. Aufl., S. 31-54, Plenum Press, New York 1991.

Kommerziell erhältlich sind beispielsweise Alkoxysilane $(\text{Alkyl-O})_3-\text{SiR}$, in denen R Acetoxypentyl, N-(3-Acryloxy-2-hydroxypropyl)-3-aminopropyl, 3-Acryloxypropyl, 3-(N-Allylamino)propyl, Allyl, 4-Aminobutyl, (Aminoethylaminomethyl)phenethyl, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl, N-(6-Aminoethyl)-aminopropyl, 3-(3-Aminophenoxy)propyl, Aminophenyl, 3-(1-Aminopropoxy)-3,3-dimethyl-1-propenyl, 3-Aminopropyl, w-Aminooundecyl, Amyl, Benzyl, 5-Biscycloheptenyl, Bis(2-hydroxyethyl)-3-aminopropyl, Bromooctyl, Bromophenyl, Bromophenyl, 3-Bromopropyl, 3-Butenyl, Chloroethyl, Chlorophenyl, 3-Chloropropyl, 2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 2-(3-Cyclohexenyl)ethyl, (N,N-Diethyl-3-aminopropyl), Diethylphosphatoethyl, Diethyl(trimethylsilylmethyl)malonat, N,N-Dimethylaminopropyl, 2-(Diphenylphosphino)ethyl, 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyl, 3-(4-Formylphenoxy)propyl, GLYMO, 3-(Heptafluoroisopropoxy), Iodopropyl, 3-Isocyanatopropyl, 3-Mercaptopropyl, Methacrylamidopropyl, MEMO, 3-(4-Methoxyphenoxy)propyl, Styrylethyl, 3-Thiocyanatopropyl, N-Triethoxysilylpropyl)-dansylamide, Fluoroverbindungen, Diethylendiaminpropyl bedeutet.

Die funktionellen organischen Verbindungen können auch in Mischung mit nicht reaktiven, oberflächenmodifizierenden Substanzen der allgemeinen Formel R^6_nMX_m verwendet werden, dabei werden ursprüngliche Oberflächengruppen teilweise durch inerte Gruppen des Typs MR^6_n ersetzt. Die Indizes n und m sind ganze Zahlen größer als Null, deren Summe der Wertigkeit von M, das die gleiche Bedeutung wie oben hat, entspricht. R^6 ist Wasserstoff oder ein nicht reaktiver organischer linearer, verzweigter, zyklischer, aromatischer oder heteroaromatischer Rest wie C_1-C_{18} -Alkyl, bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, Cyclohexyl oder Phenyl; die Reste R^6 sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden oder können verbrückt sein. Weiter ist X ein Halogen, vorzugsweise Cl, oder ein Rest $-\text{OR}'$, $-\text{SR}'$ oder $-\text{NR}'_2$, wobei R' einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest C_1 bis C_{18} darstellt.

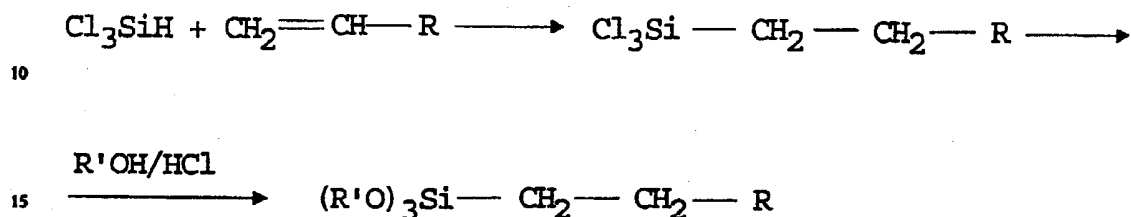
Ist m mindestens zwei, so können die X unabhängig voneinander gleich oder verschieden oder verbrückt sein. Es können auch Mischungen der oberflächenmodifizierenden Substanzen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden oberflächenmodifizierende Substanzen der Formel $\text{R}^6_{4-n}\text{Si}(\text{OR}')_n$ mit n = 1 bis 3 eingesetzt, wobei R^6 und R' die vorstehende Bedeutung haben. Auch Silazane sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Trimethylchlorsilan, Trimethylmethoxysilan oder Hexamethyldisilazan.

Auch diese Verbindungen sind kommerziell erhältlich oder lassen sich nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden herstellen.

Solche Methoden sind beispielsweise in dem Artikel "Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides" (U. Schubert et al., Chem. Mat., im Druck) beschrieben.

- 5 Herstellungsmethoden für die bevorzugten Organosilane, wie beispielsweise die Hydrosilylierung ungesättigter Verbindungen mit anschließender Alkohololyse:



sind u. a. beschrieben in W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim, 1968 und U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, Angew. Chem. 1986, 98, 237 (Int. Ed. Engl. 1986, 25, 236).

- 20 Zahlreiche Einzelbeispiele enthält E.P. Plueddermann, Silane Couling Agents, 2. Aufl., S. 31—54, Plenum Press, New York 1991.

Bevorzugt sind Mischungen aus nichtfunktionellen und funktionellen oberflächenmodifizierenden Substanzen im Verhältnis 0—1 : 1, vorzugsweise 0—0,5 : 1.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden am Beispiel von silicatischem Wasserglas beschrieben.

- 25 Zunächst wird eine, vorzugsweise wäßrige, Lösung von Wasserglas durch Zugabe von Säure in Kieselsäure umgewandelt und anschließend im stark sauren oder basischen zu einem Gel (Kieselsäurehydrogel) polykondensiert. Bevorzugt bringt man eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert <2,2 und polykondensiert die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO₂-Gel. Falls im ersten Schritt eine Mineralsäure benutzt wurde, wird das Gel

30 vorzugsweise mit Wasser weitgehend elektrolytfrei gewaschen.

Es wird vorzugsweise ein saures Ionenaustauscherharz eingesetzt; dabei sind vor allem solche geeignet, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man Mineralsäuren einsetzt, sind vor allem Salzsäure und Schwefelsäure geeignet. Als Wasserglas wird im allgemeinen Natrium- oder Kaliumwasserglas verwendet.

- 35 Im zweiten Schritt, der Polykondensation, wird als Base im allgemeinen NH₄OH, NaOH, KOH, Al(OH)₃ oder kolloidale Kieselsäure eingesetzt. Falls anfangs Mineralsäure verwendet wurde, wird das mit Hilfe der Base erzeugte SiO₂-Gel mit Wasser elektrolytfrei gewaschen; vorzugsweise wird dabei solange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser dieselbe elektrische Leitfähigkeit hat wie entmineralisiertes Wasser.

Das erhaltene Gel läßt man vor dem folgenden Lösungsmittelaustausch vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 60 bis 100°C, und einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 4 bis

- 40 8. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 10 Sekunden bis 48 Stunden, vorzugsweise 10 Sekunden bis 5 Stunden. Anschließend wird das im Gel vorhandene Wasser durch eine dem Gel gegenüber inerte, vorzugsweise leichtsiedende organische Flüssigkeit verdrängt.

Vorzugsweise wäscht man das Gel solange mit der organischen Flüssigkeit, bis der Wassergehalt kleiner als 2 Gew.-% ist. Als organische Flüssigkeit werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone

- 45 oder aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, Toluol. Man kann auch Gemische aus den genannten Flüssigkeiten verwenden. Man kann auch zuerst das Wasser mit einer wassermischbaren Flüssigkeit, beispielsweise einem Alkohol, auswaschen und dann diesen mit einem Kohlenwasserstoff verdrängen.

50 Insbesondere wenn eine überkritische Trocknung beabsichtigt ist, kann das Lösungsmittel in einem weiteren Schritt gegen eine andere Flüssigkeit, wie Methanol oder Aceton, ausgetauscht werden.

Die bisherigen Schritte werden im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der organischen Flüssigkeit durchgeführt.

- 55 Falls die funktionelle organische Verbindung nicht bereits der Wasserglas- bzw. Kieselsäurelösung, d. h. vor der Gelbildung, zugesetzt wurde, wird sie vorzugsweise dem flüssigkeitshaltigen Gel zugesetzt.

Das oberflächenmodifizierte Aerogel wird im folgenden Schritt nach im allgemeinen bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden über- oder unterkritisch getrocknet.

Die Trocknung des Gels unter überkritischen Bedingungen kann man beispielsweise in Anlehnung an die in der EP-A-0 067 741 (= US-A 4,432,956) und bei U. Schubert et al., I. Non. Cryst. Solids, 1995, 186, 37—43

- 60 beschriebenen Verfahren durchführen. Kritische Konstanten für Lösungsmittel kann man den bekannten Tabellenwerken entnehmen, z. B. dem Handbook of Chemistry and Physics, 40. Ausgabe (1958), Seiten 2302 bis 2304. Die kritische Temperatur und der kritische Druck sind beispielsweise für Kohlendioxid 31,1°C und 73,0 atm., für Methanol 240°C und 78,7 atm., für Ethanol 243,1°C und 63,1 atm., für n-Propanol 263,7°C und 49,95 atm. und für iso-Propanol 235°C und 53 atm.

65 Aus ökonomischen Gründen wird bevorzugt aus einem Alkohol, wie Methanol, oder Aceton überkritisch getrocknet.

Generell bevorzugt ist jedoch die unterkritische Trocknung, wobei das Gel bei einer Temperatur unter der kritischen Temperatur der in dem Gel enthaltenen Flüssigkeit und einem Druck von 0,001 bar bis zu dem

Dampfdruck dieser Flüssigkeit bei dieser Temperatur getrocknet wird.

In einer besonderen Ausführungsform wird das oberflächenmodifizierte Gel bei Temperaturen von -30 bis 200°C , vorzugsweise 0 bis 200°C , sowie einem Druck von $0,001$ bis 20 bar, bevorzugt $0,01$ bis 5 bar, besonders bevorzugt $0,1$ bis 2 bar, getrocknet. Höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar sind ohne weiteres möglich, aber sie sind mit überflüssigem Aufwand verbunden und bringen keine Vorteile mit sich. Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als $0,1$ Gew.-% aufweist.

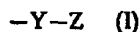
Als Trocknungsverfahren geeignet sind zum Beispiel die Kontakt- und Konvektionstrocknung. Bei der Konvektionstrocknung kann das Gas oder Gasgemisch auch mit höherer Temperatur auf das Lyogel treffen.

Darüber hinaus kann die Trocknung des Gels durch Verwendung von dielektrischen Trocknungsverfahren, z. B. Mikrowellentrocknung, wesentlich beschleunigt werden. Dazu wird nach der Oberflächenmodifikation das Lösungsmittel, falls erforderlich, gegen ein Lösungsmittel ausgetauscht, das Mikrowellen gut absorbiert wie z. B. Wasser, Ethanol oder vorzugsweise Acetone. Die Gele lassen sich dann in einem Mikrowellentrockner schnell trocknen.

Die Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind teilweise bekannt und teilweise neu.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Aerogele, enthaltend Kohlenwasserstoffreste, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, wobei die folgenden Aerogele ausgenommen sind:

a) Aerogele enthaltend funktionelle Reste der Formel (I),



wobei

Y eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen;

Z Halogen, Pseudohalogen, SR^1 , PR^2R^3 , Oxiran, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$

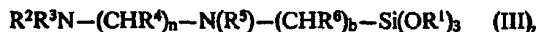
R^1 H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und

R^2 , R^3 gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten;

b) Aerogele modifiziert mit Aminoalkoholen der allgemeinen Formel $\text{R}^1-\text{NH}-\text{R}^2-\text{OH}$, mit $\text{R}^1 = \text{H}$, C_1-C_4 -Alkyl, $-(\text{CH}_2)_{2-3}-\text{OH}$ und $\text{R}^2 = \text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkylen, die über eine Etherbrücke an das Aerogel gebunden sind;

c) Aerogele modifiziert mit $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ oder $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$;

d) Aerogele modifiziert mit Resten der Formel (III),



worin

R^1 Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet,

R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl bedeuten,

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,

a für eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

b für eine ganze Zahl von 1 bis 8 steht,

wobei diese Gruppen mit Pd, Pt, Ni, Co und/oder Cu komplexiert sind.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Aerogel, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei vorzugsweise die obigen Ausnahmen gelten.

Bevorzugt sind solche Produkte, bei denen der funktionalisierte Kohlenwasserstoffrest an ein Metall (bzw. Halbmetallatom) des Aerogels gebunden ist.

Es können auch mehrere funktionalisierte Kohlenwasserstoffe an das selbe Metall(Halbmetall)Atom des Aerogels gebunden sein.

Besonders bevorzugt ist der funktionalisierte Kohlenwasserstoffrest, eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, wobei eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{NR}'-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, C_3-C_6 -Cycloalkylen, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}=\text{C}-$ oder eine C_4-C_{10} -Arylengruppe, die auch Heteroatome (wie N, S oder O, aufweisen kann; und ein oder mehrere Wasserstoffatome durch F, Cl, Br, I, CN, SCN, $-\text{NCO}$, $-\text{OCN}$, NO_2 , $\text{SO}_3\text{R}'$, PR'_2 , CHO ersetzt sein können, wobei R' gleich oder verschieden H, C_1-C_{12} -Alkyl, C_4-C_{10} -Aryl oder Benzyl bedeutet.

Ganz besonders bevorzugt hat der funktionalisierte Kohlenwasserstoffrest die Bedeutung $-Y-Z$, wobei Y C_1-C_8 -Alkylen, vorzugsweise geradkettig, C_1-C_8 -Alkenylen oder $-[(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n-\text{CH}_2$ mit $n = 1, 2, 3$; Z F, Cl, Br, I, CN, SCN, $-\text{NCO}$, $-\text{OCN}$, $\text{NR}'\text{R}''$, OR' , SR' , $\text{PR}'\text{R}''$, Oxiran-2-yl; R' , R'' gleich oder verschieden H, C_1-C_{12} -Alkyl, C_4-C_{10} -aryl oder Benzyl bedeuten.

Die erfindungsgemäß hergestellten bzw. erfindungsgemäßen Aerogele haben vorzugsweise Porositäten von 70% und höher, besonders bevorzugt 80% und höher.

Ihre Dichte liegt vorzugsweise bei 200 kg/m^3 oder darunter, besonders bevorzugt bei 150 kg/m^3 oder

darunter.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind obengenannte Aerogele, die zusätzlich mit nicht reaktiven Kohlenwasserstoffresten oder heterocyclischen Resten modifiziert sind.

Es können auch funktionalisierte Kohlenwasserstoffreste und nicht reaktive Reste an das selbe (Halb)Metallatom gebunden sein.

Die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß hergestellten Aerogele können darüber hinaus handelsübliche Zusätze, wie Pigmente, Fasern, Ruß etc. enthalten.

Die erfindungsgemäßen Aerogele eignen sich für Anwendungen beispielsweise als Katalysatorvorstufen, z. B. zum Anknüpfen von Metallionen oder Metallkomplexen, oder als Sensoren.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

Beispiel 1

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 7 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1 : 3,3) wurde zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen [®]Duolite C20) geführt, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung 2,7 war. Anschließend wurde das Ionenaustauscherharz abfiltriert und die wäßrige Lösung mit 1 molarer NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 4,7 eingestellt. Danach wurde das entstandene Gel noch 6 Stunden bei 85°C gealtert und anschließend das Wasser mit 3 l Aceton extrahiert. Anschließend wurde das acetonhaltige Gel mit Chloropropyltrichlorsilan eingesetzt (50 mg Chloropropyltrichlorsilan pro Gramm nasses Gel). Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden wurde das Naßgel mit 1 l Aceton gewaschen. Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene Aerogel hatte eine Dichte von 0,15 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET lag bei 640 m²/g.

Beispiel 2

1 l einer Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 7 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ Verhältnis von 1 : 3,3) wurde zusammen mit 0,5 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzolcopolymer mit Sulfonsäuregruppen, handelsüblich unter dem Namen [®]Duolite C20) geführt, bis der pH-Wert der wäßrigen Lösung 2,7 war. Anschließend wurde das Ionenaustauscherharz abfiltriert. Die Lösung wurde mit Chloropropyltrichlorsilan (50 mg Chloropropyltrichlorsilan pro Gramm Lösung) versetzt und mit 1 molarer NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von 4,7 eingestellt. Danach wurde das entstandene Gel noch 24 Stunden bei 85°C gealtert und anschließend das Wasser mit 3 l Aceton extrahiert. Die Trocknung des Gels erfolgte an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene Aerogel hatte eine Dichte von 0,21 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET lag bei 580 m²/g.

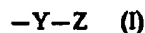
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organofunktionell modifizierten Aerogelen, wobei man ein Wasserglas durch Polykondensation vergelt und anschließend durch Trocknen unter Erhalt der Gelstruktur zu einem Aerogel umsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man vor dem Trocknen mit einer mindestens bifunktionellen organischen Verbindung zur Reaktion bringt, wobei mindestens eine funktionelle Gruppe zur Anknüpfung an das Aerogel dient, während die übrigen erhalten bleiben.

2. Aerogel, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1.

3. Aerogele, enthaltend Kohlenwasserstoffreste, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, wobei die folgenden Aerogele ausgenommen sind:

a) Aerogele enthaltend funktionelle Reste der Formel (I),



wobei

Y eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen;

Z Halogen, Pseudohalogen, SR^1 , PR^2R^3 , Oxiran, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$

R^1 H, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und

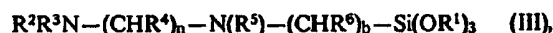
R^2 , R^3 gleich oder verschieden, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen

bedeuten;

b) Aerogele modifiziert mit Aminoalkoholen der allgemeinen Formel $\text{R}^1-\text{NH}-\text{R}^2-\text{OH}$, mit $\text{R}^1 = \text{H}$, C_1-C_4 -Alkyl, $-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$ und $\text{R}^2 = \text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkylen, die über eine Etherbrücke an das Aerogel gebunden sind;

c) Aerogele modifiziert mit $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ oder $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$;

d) Aerogele modifiziert mit Resten der Formel (III),



worin

R^1 Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet,

DE 195 34 198 A1

R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl bedeuten,

R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, a für eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

b für eine ganze Zahl von 1 bis 8 steht,

wobei diese Gruppen mit Pd, Pt, Ni, Co und/oder Cu komplexiert sind.

4. Verwendung von Aerogelen nach Anspruch 1 oder 2 als Katalysatorvorstufen oder Sensoren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -